I. Elektrochemische Versuche mit p-Fluortoluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd und sein Zerfall.

II. Versuche über das Verhalten der Crotonsäure bei der Elektrolyse ihrer Salze; Di-crotonyl-peroxyd und Crotonpersäure und deren thermische Zersetzung.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

JAKOB ROSENZWEIG
Suwalki (Polen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1935

I. Elektrochemische Versuche mit p-Fluortoluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd und sein Zerfall.

II. Versuche über das Verhalten der Crotonsäure bei der Elektrolyse ihrer Salze; Dicrotonyl-peroxyd und Crotonpersäure und deren thermische Zersetzung.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

JAKOB ROSENZWEIG
Suwalki (Polen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1935

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 22. Mai 1934.

Prof. Dr. *Th. Niethammer*,
Dekan

Herrn *Jakob Rosenzweig* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 22. Mai 1934 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

I. Elektrochemische Versuche mit p-Fluortoluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoylperoxyd und sein Zerfall.

II. Versuche über das Verhalten der Crotonsäure bei der Elektrolyse ihrer Salze; Di-crotonyl-peroxyd und Crotonpersäure und deren thermische Zersetzung.

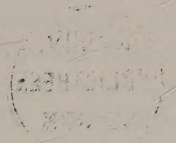
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVI, Fasciculus Quintus und Volumen XVIII, Fasciculus Primus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET



Elektrochemische Versuche mit p-Fluortoluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd und sein Zerfall

1. Einleitung.

Bekanntlich sind die Carbonsäuren der aromatischen Reihe, soweit sie das Carboxyl direkt am Kern tragen, zur *Kolbe*'schen Elektrosynthese unfähig; bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen ihrer Salze scheiden sie sich entweder an der Anode unlöslich ab, oder sie unterliegen der Oxydation unter Aufnahme von Sauerstoff, z. B. durch Kernhydroxylierung. Es ist darum die Hypothese aufgestellt worden, die Oxydierbarkeit des Benzolkerns sei für die Untauglichkeit der Benzoesäure zur Elektrosynthese verantwortlich[1]). Wenn diese Hypothese zu Recht besteht, so muss man den Benzolkern gegen Oxydation zu panzern versuchen. Einen derartigen Schutz erhofften wir von einem in p-Stellung zur Carboxylgruppe eingeführten Fluoratom; nach *G. Schiemann*[2]) ist aromatisch gebundenes Fluor gegen Oxydationsmittel unempfindlich, und in der Fettreihe

[1]) *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher*, Helv. **1**, 160 (1918).
[2]) *G. Schiemann*, Ch. Z. **54**, 270 (1930).

hat *F. Swarts*[1]) durch die Darstellung des Hexafluoräthans bei der Elektrolyse der Trifluoressigsäure bewiesen, dass die trifluorierte Essigsäure die normale Elektrosynthese erlaubt, während bei der trichlorierten Essigsäure eine Ausweichreaktion eintritt.

Die p-Fluorbenzoesäure stellten wir aus p-Fluortoluol dar, teilweise durch elektrochemische Oxydation, teilweise durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Nachdem es sich bei der Elektrolyse des p-fluorbenzoesauren Natriums gezeigt hatte, dass auch in diesem Fall die *Kolbe*'sche Elektrosynthese versagt, stellten wir das Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd her und unterwarfen es der thermischen Zersetzung, wobei das erwartete p,p'-Difluor-diphenyl entstand.

2. Elektrochemische Oxydation von p-Fluortoluol.

p-Fluortoluol, gewonnen nach *G. Balz* und *G. Schiemann*[2]) durch Destillation von p-Tolyl-diazonium-borfluorid, wurde in Portionen von ca. 11 g in 250 cm³ n. H_2SO_4 in einem voroxydierten, als Anode dienenden, oben verschliessbaren Bleitopf unter lebhaftem Rühren (mit Hilfe der rasch drehenden kolbenförmigen Bleikathode) suspendiert und mit einer anodischen Stromdichte von 0,0073 Amp./cm³ oxydiert, wobei der Bleitopf durch fliessendes Wasser gekühlt war, während ein Rückflusskühler das Entweichen flüchtiger Produkte verhinderte.

Während Toluol selbst an der Anode mit allerdings mangelhafter Ausbeute Benzaldehyd liefert, zeigen substituierte Toluole oft ein abweichendes Verhalten. Die drei Tolunitrile (Cyantoluole) liefern direkt die Cyanbenzoesäuren, ohne dass es möglich wäre, die Aldehydstufe festzuhalten[3]); ebenso verhält sich unter geeigneten Bedingungen das o-Toluolsulfamid, das direkt Saccharin liefert[4]). Aus p-Chlortoluol dagegen entstehen bei anodischer Oxydation p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure nebeneinander, und zwar umso mehr Säure, je niedriger die Stromdichte gewählt wird[5]).

Es war darum wichtig, festzustellen, welches der beiden möglichen Oxydationsprodukte aus p-Fluortoluol an der Anode erhalten wird. Wir haben bei der Aufarbeitung des Elektrolyts immer wieder versucht, den p-Fluorbenzaldehyd[6]) zu fassen, aber stets ohne Erfolg, auch wenn wir nur Bruchteile der berechneten Strommenge anwandten; das einzige Produkt war p-Fluorbenzoesäure.

Indes ist die Ausbeute an Säure nicht gut; dafür lässt sich am obern Ende des Kühlers Kohlendioxyd nachweisen, es ist also Abbau eingetreten.

---

[1]) *F. Swarts*, Bull. Sc. acad. roy. Belg. [5] **17**, 27 (1931).

[2]) B. **60**, 1186 (1927); Hr. Dr. *Léon Stern* hat eine gute Vorschrift für das Präparat ausgearbeitet.

[3]) *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, Helv. **4**, 928 (1921).

[4]) *Fr. Fichter* und *H. Loewe*, Helv. **5**, 60 (1922).

[5]) *Fr. Fichter* und *M. Adler*, Helv. **9**, 284 (1926).

[6]) *G. Schiemann*, Z. physikal. Ch. [A] **156**, 397 (1931); *I. J. Rinkes* Chem. Weekblad **16**, 206 (1919).

Nach der Gleichung

$$C_6H_4F \cdot CH_3 + 3\,O + 6\ \text{Faraday} = C_6H_4F \cdot COOH + H_2O$$

verbraucht 1 Mol C_7H_7F (110,055 g) 9650 Amp.-Min. und kann 140,04 g $C_7H_5O_2F$ liefern. Tabelle I gibt einen Überblick über die tatsächlich erzielten Ausbeuten.

Tabelle I.

C_7H_7F angewandt g	Coulombmeter g Cu	Strommenge Amp.-Min. ber.	Strommenge Amp.-Min. angewandt	Ausbeute $C_7H_5O_2F$ g	Stoffausbeute %	Stromausbeute %
10,992	19,12	963,6	967,6	1,2266	8,77	8,77
11,013	18,99	965,4	961,0	1,3234	9,44	9,44
11,009	9,52	965,1	481,8	0,9441	6,73	13,50
10,985	9,48	963,3	479,7	0,9037	6,46	12,98

3. Elektrolyse des Natriumsalzes der p-Fluorbenzoesäure.

Die zu diesen Versuchen nötige p-Fluorbenzoesäure wurde grösstenteils durch Oxydation von p-Fluortoluol mit Kaliumpermanganat nach *A. F. Holleman*[1]) bereitet; auf diesem Weg gewonnene Präparate sind blendend weiss im Gegensatz zu den elektrochemisch dargestellten, denen eine leichte Färbung hartnäckig anhaftet. Smp. 184°.

Da nach *J. Salauze*[2]) die Anwendung methylalkoholischer Lösungen die *Kolbe*'sche Elektrosynthese begünstigt und da wir ausserdem hofften, in Gegenwart von Alkohol die Ausscheidung freier ungelöster Säure an der Anode zu vermeiden, so verwandten wir das in Methylalkohol ziemlich leicht lösliche Natriumsalz der p-Fluorbenzoesäure.

1,62 g p-fluorbenzoesaures Natrium, aufgelöst in 40 g absolutem Methylalkohol, wurden in einem mit seitlichem Ansatz versehenen starken Reagenzglas an einer Platinanode mit hoher Stromdichte (etwa 0,5 Amp./cm²) elektrolysiert, während ein spiralig gewundener Kupferdraht die Kathode bildete und das Gefäss von aussen mit Eis gekühlt wurde. Die Kohlendioxydentwicklung war aber ganz ungenügend und entsprach bei weitem nicht der *Kolbe*'schen Elektrosynthese. Bei jener sollte auf 1 Faraday 1 Mol Kohlendioxyd kommen, in Wirklichkeit aber entstand nur 1—2% der berechneten Menge. Das Kohlendioxyd stammt dabei offenbar nicht von synthetischen Vorgängen, sondern im Gegenteil vom Abbau, wie aus Abschnitt 2 und aus der bräunlichen Verfärbung des Elektrolyten zu schliessen ist.

Es ist demnach bei der p-Fluorbenzoesäure sowenig als bei den anderen aromatischen Säuren (soweit sie das Carboxyl direkt am Kern tragen) möglich, eine *Kolbe*'sche Elektrosynthese zu erzielen.

4. Darstellung und Zerfall des Di-p-fluorbenzoyl-peroxyds.

Das von *Hans Meyer* und *Alfred Hub*[3]) sowie von *J. H. Slothouwer*[4]) mit Phosphorpentachlorid dargestellte p-Fluorbenzoylchlorid gewannen wir in fast theoretischer Ausbeute durch gelindes Erwärmen

[1]) R. **25**, 332 (1906).
[2]) Bl. [4] **37**, 522 (1925).
[3]) M. **31**, 933 (1910).
[4]) R. **33**, 324 (1913).

von 5 g p-Fluorbenzoesäure mit 30 g Thionylchlorid; es siedet unter 14 mm Druck bei 80°.

Eine Lösung von 5,2 g p-Fluorbenzoylchlorid in 20 g Äther wird mit einem Überschuss an frisch bereitetem, fein gepulvertem Bariumperoxyd-oktohydrat geschüttelt und nach dem Stehen über Nacht die ätherische Lösung abgehoben und im Vakuumexsikkator verdunstet, wobei sich das Peroxyd in weissen Krystallen abscheidet. Es wird durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt; flache weisse Nadeln, Smp. 97°, zersetzt sich bei 99—100° langsam, bei 102—104° stürmisch. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Petroläther.

0,1093 g Subst. gaben 0,2438 g CO_2 und 0,0424 g H_2O[1])
0,1388 g Subst. gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0436 g H_2O
0,1011 g Subst. gaben 0,0287 g CaF_2[2])
0,1566 g Subst. gaben 0,0426 g CaF_2
0,1049 g Subst. verbrauchten 7,55 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 0,9934)

$C_{14}H_8O_4F_2$	Ber. C 60,42	H 2,89	F 13,67	akt. O 5,75%
	Gef. „ 60,83; 60,53	„ 4,34; 3,51	„ 13,84; 13,27	„ „ 5,72%

Kleine Mengen von Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd wurden in einer Stahlbombe durch Eintauchen in ein 250° heisses Ölbad explodiert; man hört nur einen dumpfen Knall, worauf man sofort abkühlt und die entstandenen Gase durch titriertes Barytwasser leitet. Es tritt Zerfall ein im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4F\cdot COO \\ | \\ C_6H_4F\cdot COO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4F \\ | \\ C_6H_4F \end{matrix} + 2\ CO_2$$

0,4900 g Subst. gaben 0,1421 g CO_2
0,5010 g Subst. gaben 0,1423 g CO_2
Ber. CO_2 31,65%
Gef. „ 29,00; 28,41%

In der Bombe fand sich ein zähflüssiger bräunlicher Rückstand, der nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde, wobei weisse Blättchen von ähnlichem Geruch wie Diphenyl übergingen. Sie wurden durch Sublimation gereinigt und schmolzen dann bei 85°; es lag demnach noch nicht völlig reines p,p'-Difluordiphenyl[3]) vor.

0,1242 g Subst. gaben 0,0558 CaF_2
$C_{12}H_8F_2$ Ber. F 19,99; Gef. F 21,90%.

---

[1]) Nach *G. Schiemann* und *R. Pillarsky*, B. **62**, 3034 (1929), mit $PbCrO_4$ + CuO verbrannt.

[2]) Nach *H. Meyer* und *A. Hub*, M. **31**, 933 (1910), durch Glühen mit Kalk in einem Nickelrohr.

[3]) *Wallach* und *Heusler*, A. **243**, 234 (1888), Smp. 88—89°; *Valentiner* und *Schwarz*, D. R. P. 96 153 v. 17. 7. 1896, Smp. 87°; *G. Balz* und *G. Schiemann*, B. **60**, 1189 (1927), Smp. 94—95°; *G. Schiemann* und *W. Roselius*, B. **65**, 738 (1932), Smp. 90,5°.

Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern p-Fluorbenzoesäure; aus den harzigen Nebenbestandteilen (vermutlich höhere Kondensationsprodukte) liess sich keine bestimmte Verbindung isolieren.

5. Zusammenfassung.

a) p-Fluortoluol gibt bei elektrochemischer Oxydation unmittelbar p-Fluorbenzoesäure; der p-Fluorbenzaldehyd lässt sich nicht fassen. Es tritt gleichzeitig Abbau unter Bildung von Kohlendioxyd ein.

b) Das Natriumsalz der p-Fluorbenzoesäure ist in methylakoholischer Lösung ebenso unfähig zur *Kolbe*'schen Elektrosynthese wie die Salze anderer aromatischer Carbonsäuren mit Bindung des Carboxyls unmittelbar am Kern. Das in p-Stellung befindliche Fluor gewährt keinen Schutz gegen Oxydation des Kerns.

c) Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd, dargestellt aus dem p-Fluorbenzoylchlorid und Bariumperoxyd, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von p,p'-Difluor-diphenyl, genau wie Di-benzoyl-peroxyd unter Bildung von Diphenyl zerfällt[1]). Daneben entstehen wie bei jener Reaktion höhere Kondensationsprodukte, während ein Teil der Säure zurückgebildet wird[2]).

Basel, Anorganische Anstalt für Chemie, März 1933.

---

[1]) *Fr. Fichter* und *Albert Fritsch*, Helv. **6**, 329 (1923).
[2]) *Wilh. Dietrich*, Helv. **8**, 149 (1925); *H. Erlenmeyer*, Helv. **10**, 620 (1927).

Die Elektrolyse der Crotonsäure und der thermische Zerfall des Di-crotonyl-peroxyds

1. Elektrolyse der Crotonsäure.

Um das Unvermögen der Benzoesäure zur Elektrosynthese nach *Kolbe* in wässriger Lösung zu verstehen, lässt sich die ungesättigte Natur des Benzolkerns als Grund anführen, indem durch die Nachbarschaft von Carboxyl und Doppelbindung entweder die Reaktionsfähigkeit des Carboxyls vermindert, oder die Oxydierbarkeit des Benzolkerns erhöht wird, oder beide Umstände zusammenwirken. Diesen Überlegungen stand der Einwand entgegen, dass das Verhalten α,β-ungesättigter Fettsäuren, wie Acrylsäure oder Crotonsäure bei der Elektrolyse nur graduell von dem der gesättigten Fettsäuren abweicht; die Crotonsäure z. B. gibt allerdings nicht den synthetischen Kohlenwasserstoff Hexa-(2,4)-dien, aber sie liefert Allylen[1]) (Propin), ganz ähnlich wie Buttersäure Propylen[2]) bildet, was in Analogie mit der Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest*[3]) gedeutet werden kann:

$$\begin{array}{lll} CH_3—CH_2—CH_2—COOH & \longrightarrow & CH_3—CH_2—CH_2\cdot OH \longrightarrow CH_3—CH=CH_2 \\ CH_3—CH=CH—COOH & \longrightarrow & (CH_3—CH=CH\cdot OH) \longrightarrow CH_3—C\equiv CH \end{array} \quad (1)$$

Dass freilich die Ausbeute an Allylen bei der Elektrolyse der Crotonsäure sehr bescheiden ist, hat bereits *J. Petersen* festgestellt; ein grosser Anteil der Stromarbeit wird zur Wasserzersetzung vergeudet. Offenbar ist also bei den α,β-ungesättigten Fettsäuren die Reaktionsfähigkeit des Carboxyls vermindert, und die als erste Stufe der Elektrolyse zu erwartende Bildung eines Di-acidyl-peroxyds erschwert.

Man kann aus *Petersen*'s Messungen nicht genauer entnehmen, ob gleichzeitig auch oxydative Zerstörung der Crotonsäuremolekel eintritt, und einen wie grossen Anteil der Stromarbeit sie beansprucht. Wir haben darum versucht, die Verteilung der Strommenge auf die verschiedenen Anodenprodukte zu ermitteln.

a) Allylen. Eine 20-proz. Lösung von Kaliumcrotonat, die mit Crotonsäure angesäuert war, wurde zwischen einer 10 cm^2 grossen Platinanode und einer Zinnkathode mit 0,1 Amp./cm^2 anodischer Stromdichte unter äusserer Kühlung elektrolysiert, und

[1]) *J. Petersen*, Z. El. Ch. **18**, 711 (1912).
[2]) Vgl. *Fr. Fichter* und *Adolf Bürgin*, Helv. **14**, 90 (1931).
[3]) A. **323**, 288 (1902).

die entweichenden Gase zur Absorption des Allylens durch ein V-förmiges, mit einer gesättigten Lösung von Brom in Kaliumbromid beschicktes Rohr von 10 mm Lichtweite gesandt, dessen zweiter, schräg nach oben gerichteter, 50 cm langer Schenkel mit Glasperlen gefüllt war. Zur grösseren Sicherheit wurden zwei derartige Absorptionsröhren hintereinander geschaltet. Das sich ansammelnde Allylen-tetrabromid (1, 1, 2, 2-Tetrabrom-propan) wurde von Brom befreit, getrocknet und destilliert: Sdp.$_{13\ mm}$ 110—112°.

0,1309 g Subst. gaben 0,2726 g AgBr (*Carius*)
$C_3H_4Br_4$ Ber. Br 88,87 Gef. Br 88,61%.

Nach Abscheidung von 88,928 g Kupfer im Coulombmeter (75 Stunden Elektrolyse) waren 6,564 g 1, 1, 2, 2-Tetrabrom-propan (statt 503,18 g) entstanden; Stromausbeute 1,3% (*Petersen* 1,4%).

b) Kohlendioxyd. In vier Versuchen wurden nach Abscheidung von insgesamt 34,3866 g Kupfer im Coulombmeter 2,9816 g Kohlendioxyd (bestimmt durch Auffangen in einem abgemessenen Volumen titrierter Bariumhydroxydlösung und Rücktitration mit Salzsäure) erhalten. Den 6,564 g 1, 1, 2, 2-Tetrabrom-propan (88,928 g Kupfer im Coulombmeter, Versuch a), entsprechen 0,7305 g Allylen bzw. nach

$$CH_3—CH=CH—COOH + O = CH_3—C\equiv CH + CO_2 + H_2O \qquad (1a)$$

0,8029 g Kohlendioxyd. Die Umrechnung auf obige 34,3866 g Kupfer ergibt 0,2825 g Allylen bzw. 0,3105 g Kohlendioxyd. Das übrige Kohlendioxyd, 2,6711 g, muss vom Abbau der Crotonsäure nach

$$CH_3—CH=CH—COOH + 9\,O + 18\ \text{Faraday} = 4\,CO_2 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

stammen, wonach 34,3866 g Kupfer 10,578 g Kohlendioxyd entsprechen; die gefundene Menge ergibt eine Ausbeute von 25,2%. Ein Viertel der gesamten Stromarbeit entfällt somit (bei längeren Versuchen) auf den oxydativen Abbau der Crotonsäure. Dabei ist das regelmässig in kleiner Menge entstandene, ebenfalls vom Abbau herrührende Kohlenoxyd nicht in Betracht gezogen.

Versuche, aus dem Elektrolyten charakteristische Abbauprodukte zu isolieren, ergaben Andeutungen der Gegenwart von Acetaldehyd.

c) Sauerstoff. Die Bestimmung des unverbraucht entweichenden Sauerstoffs erfolgte in kürzeren Versuchen und ergab beispielsweise nach Abscheidung von 2,2162 g Kupfer im Coulombmeter in der Gesamt-Anoden-Gasmenge von 303,0 cm³ (0°, 760 mm) 284,5 cm³ Sauerstoff oder 93,9%. Dem abgeschiedenen Kupfer entsprächen 390,2 cm³ Sauerstoff, die erhaltenen 284,5 cm³ bilden 72,9% davon, oder also beinahe 73% der Stromarbeit entfallen auf die Sauerstoffentwicklung, was als recht ungünstige Stromausnützung erscheint.

Als Ergebnis unserer Elektrolysenversuche mit der α,β-ungesättigten Crotonsäure stellen wir somit eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Benzoesäure in wässriger Lösung fest; drei Viertel der Stromarbeit liefern[1]) durch Wasserzersetzung Sauerstoff, ein Viertel wird zur oxydativen Zerstörung verbraucht, und nur etwas mehr als 1% bildet einen ungesättigten Kohlenwasserstoff als reguläres Elektrolysenprodukt. Die Auffassung, dass das Unvermögen der Benzoesäure zur *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese auf ihrer α,β-ungesättigten Natur beruhe, wird dadurch gestützt.

[1]) Wenigstens in kurzen Versuchen.

2. Thermischer Zerfall des Di-crotonyl-peroxyds.

Wir stellten das Di-crotonyl-peroxyd nach *Clover* und *Richmond*[1]) aus Crotonsäure-anhydrid[2]) und Bariumperoxyd-octohydrat dar. Hübsche Krystallnadeln, Smp. 41°.

a) Bestimmung des beim thermischen Zerfall entstehenden Kohlendioxyds. Nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3—CH=CH—COO \\ | \\ CH_3—CH=CH—COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3—CH=CH \\ | \\ CH_3—CH=CH \end{matrix} + 2\,CO_2 \qquad (3)$$

liefert 1 Mol Di-crotonyl-peroxyd 2 Mol Kohlendioxyd oder 51,74% seines Gewichts. Bei Explosionsversuchen in einer kleinen Stahlbombe, wobei nach einigen Minuten beim Erhitzen im Ölbad auf 250° ein dumpfer Knall hörbar wird, erhielten wir im Mittel 90,8% der berechneten Menge an Kohlendioxyd.

0,3335; 0,3405; 0,3479 g Subst. gaben 0,1554; 0,1612; 0,1639 g CO_2
$C_8H_{10}O_4$ Ber. CO_2 51,74 Gef. CO_2 46,56; 47,34; 47,11%.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Gase aus 5 Explosionen zu je 1,1 g Di-crotonyl-peroxyd wurden durch zwei V-förmige Glasperlenröhren mit Brom in Kaliumbromidlösung geleitet (s. o.). Es entstanden zwei Additionsprodukte, ein festes und ein flüssiges. Das feste Bromid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther und zuletzt aus Chloroform bei 180° und erwies sich als 2,3,4,5-Tetrabrom-hexan[3]).

7,105; 7,510 mg Subst. gaben 13,255; 14,030 mg AgBr
$C_6H_{10}Br_4$ Ber. Br 79,57 Gef. Br 79,38; 79,49%.

Das in kleinerer Menge erhaltene flüssige Bromid siedete bei 139—140° und wurde als 1,2-Dibrom-propan[4]) erkannt.

0,1941 g Subst. gaben 0,3597 g AgBr
$C_3H_6Br_2$ Ber. Br 79,17 Gef. Br 78,85%.

In der Bombe bleibt ein braunes zähflüssiges Öl von intensivem Geruch nebst etwas Crotonsäure; eine definierte Verbindung liess sich nicht daraus isolieren.

Demnach ist die thermische Zersetzung des Di-crotonyl-peroxyds der Hauptsache nach im Sinne der Gleichung (3) verlaufen, unter Bildung von Hexa-(2,4)-dien. Daneben aber spielt sich ein zweiter

---

[1]) Am. **29**, 194 (1903).

[2]) Aus 100 g Crotonsäure und 350 g Essigsäure-anhydrid erhält man nach 24-stündigem Kochen durch fraktionierte Destillation ca. 60 g Crotonsäure-anhydrid, Sdp. $_{12\ mm}$ 113,5—114,5°. Ausbeute 67%. Vgl. *Autenrieth*, B. **34**, 168, 194 (1901).

[3]) *Schramm*, B. **30**, 638 (1897), Smp. 180,5—181°; *Duden, Lemme*, B. **35**, 1338 (1902), Smp. 181°; *Reif*, B. **41**, 2744 (1908), Smp. 180° unkorr.

[4]) *Zander*, A. **214**, 175 (1882), Sdp. 141,5—141,9° korr.

Vorgang ab, der zu Propylen C_3H_6 führt; er entspricht der Bildung von Methan neben Äthan bei der thermischen Zersetzung von Di-acetyl-peroxyd[1]).

Im Verhalten des Di-crotonyl-peroxyds finden wir wieder eine Analogie zum Di-benzoyl-peroxyd; denn das Di-benzoyl-peroxyd liefert beim thermischen Zerfall, wie erwartet, Diphenyl[2]), obschon bei der Elektrolyse der Benzoesäure vom synthetischen Kohlenwasserstoff nichts zu entdecken ist, und daneben etwas Benzol[3]); das Di-crotonyl-peroxyd seinerseits ergibt beim Zerfall durch Wärme das Hexa-(2,4)-dien, obschon bei der Elektrolyse der Crotonsäure kein synthetischer Kohlenwasserstoff entsteht, und daneben noch Propylen, dessen Bildung der des Benzols aus Di-benzoyl-peroxyd völlig vergleichbar ist.

3. Versuche zur Darstellung und thermischen Zersetzung von Crotonpersäure.

Mischt man Crotonsäure-anhydrid mit etwa 98-proz. Hydroperoxyd unter starker Abkühlung und setzt einen Tropfen konz. Schwefelsäure dazu[4]), so entflammt und verpufft das Ganze augenblicklich unter Ausstossung weisser Nebel. Wir verzichteten darum auf die Zugabe von Schwefelsäure als Katalysator und mischten bei den folgenden Versuchen Crotonsäure-anhydrid mit der berechneten Menge von 94-proz. Hydroperoxyd unter Kühlung, liessen 3 Stunden in Eiswasser und dann 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und trennten hierauf die nach Gleichung (4) entstandene auskrystallisierte Crotonsäure durch Filtration durch Glaswolle ab.

$$\begin{matrix} CH_3—CH=CH—CO \\ CH_3—CH=CH—CO \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} OOH \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3—CH=CH—COOOH \\ CH_3—CH=CH—COOH \end{matrix} \qquad (4)$$

Die erhaltene scharf stechend riechende Flüssigkeit wies einen Sauerstoffgehalt auf, der einer Persäure von 50% Gehalt entspricht.

0,0600 g Subst. verbrauchten 5,94 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
$C_4H_6O_3$ Ber. O 15,68 Gef. O 7,92%. Persäuregehalt 50,51%.

Eine Reinigung durch Destillation im Vakuum war undurchführbar, das Präparat zersetzte sich unter starkem Schäumen.

Bringt man etwa 0,7 g eines derartigen Persäure-präparates in der Stahlbombe durch rasches Erwärmen zur Explosion, so hört man einen dumpfen Knall, und findet

---

[1]) *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher*, Helv. **I**, 152 (1918).
[2]) *Fr. Fichter* und *A. Fritzsch*, Helv. **6**, 335 (1923).
[3]) *Fr. Fichter* und *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 151 (1926).
[4]) Darstellung organischer Persäuren nach *D'Ans* und Mitarbeitern, B. **45**, 1845 (1912); **48**, 1141 (1915); Z. anorg. Ch. **84**, 148 (1913); D.R.P. 236 768, C. **1911**, II. 314; D.R.P. 251 802, C. **1912**, II. 1413.

nachher in der Bombe Kohlendioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Crotonsäure und harzartige Substanzen[1]).

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden in der oben beschriebenen Apparatur in Bromide verwandelt; nach der Reinigung erhielten wir ein flüssiges Bromid vom Sdp. 139—140°, 1,2-Dibrom-propan.

0,1774 g Subst. gaben 0,3312 g AgBr

$C_3H_6Br_2$ Ber. Br 79,17 Gef. Br 79,43%.

Im Destillierkölbchen fanden sich wenige Kryställchen, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren ungefähr 170°, Geruch nach 2, 3, 4, 5-Tetrabrom-hexan; ihre Menge genügte nicht zur Reinigung und Analyse.

Die thermische Zersetzung der Crotonpersäure — vorausgesetzt, dass unsere nicht weiter gereinigten Präparate wirklich diese Persäure enthielten — hat also nicht das erwartete Allylen (Propin) ergeben, sondern den um 2 Wasserstoffatome reicheren Kohlenwasserstoff Propylen, ähnlich wie Essigpersäure beim thermischen Zerfall Methan liefert[2]).

4. Zusammenfassung.

a) Crotonsäure wird bei der Elektrolyse weitgehend oxydiert; rund ein Viertel der Stromarbeit entfallen auf oxydative Zerstörung, drei Viertel auf Wasserzersetzung, und nur 1,3% auf Bildung von Allylen.

b) Di-crotonyl-peroxyd gibt beim thermischen Zerfall den synthetischen Kohlenwasserstoff Hexa-(2,4)-dien neben etwas Propylen.

c) Das Verhalten der Crotonsäure bei der Elektrolyse und des Di-crotonyl-peroxyds beim Zerfall ist demnach dem Verhalten der Benzoesäure bei der Elektrolyse in wässriger Lösung und des Dibenzoyl-peroxyds beim Zerfall vergleichbar, was die Annahme stützt, dass die Unfähigkeit der Benzoesäure zur *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese auf ihre ungesättigte Natur (Doppelbindung in α,β-Stellung zum Carboxyl) zurückzuführen ist.

d) Die Darstellung von reiner Crotonpersäure scheitert an der grossen Zersetzlichkeit der Verbindung. Die Präparate geben beim thermischen Zerfall ähnliche Produkte wie Di-crotonyl-peroxyd, und enthalten demnach vielleicht das letztere.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1934.

---

[1]) Die Menge des entstandenen Kohlendioxyds entspricht dem titrimetrisch ermittelten Persäuregehalt; z. B. $CH_3 \cdot CH=CH \cdot COOOH$ 50,42%; CO_2 Ber. 21,74, Gef. 21,14%.

[2]) Die Tatsache, dass fast dieselben Reaktionsprodukte entstanden wie aus krystallisiertem Di-crotonyl-peroxyd, legt den Verdacht nahe, das Reaktionsprodukt aus Crotonsäure-anhydrid und Hydroperoxyd sei Di-crotonyl-peroxyd und nicht die gesuchte Crotonpersäure gewesen. Die Sauerstoff- und Kohlendioxydbestimmungen lassen keine Entscheidung zwischen Persäure und Peroxyd bei so niedrig prozentigen Präparaten zu.

Curriculum vitae

Ich, Jakob Rosenzweig, wurde am 8. Januar 1907 in Suwalki (Polen) geboren als Sohn des Kaufmannes Saweli Rosenzweig und seiner Gattin Olga geb. Sobolewitsch.

Mein Schulunterricht begann in Samara (Russland) im Jahre 1915 in der Lomonosow-Schule. Als im Jahre 1921 meine Eltern nach Riga (Lettland) zogen, trat ich dort in das russische Gymnasium Landau ein, an welchem ich im Jahre 1925 die Reifeprüfung bestand.

Im Herbst desselben Jahres kam ich nach Basel, wo ich an der Universität mit dem Studium der anorganischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter begann. Im Oktober 1929 bestand ich das anorganische und analytische Vorexamen. Darauf studierte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe organische Chemie und nach dem organischen Vorexamen Ende S.-S. 1931 begann ich im Oktober desselben Jahres unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im Dezember 1933 ihren Abschluss fand.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: A. L. Bernoulli, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, Alfred Schmid, G. Senn, und M. Wehrli.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus.

Ganz besonders spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für die freundliche Förderung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.